

2/7/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007786888

WPI Acc No: 1989-052000/ 198907

New fluorodiviny ether cpds. - useful as ion exchange membranes for electrolytic diaphragms of aq. alkali metal halide solns., and as intermediates for surfactants etc.

Patent Assignee: TOKUYAMA SODA KK (TOKU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 64003140 | A | 19890106 | JP 87157611 | A | 19870626 | 198907 B |
| JP 94037416 | B2 | 19940518 | JP 87157611 | A | 19870626 | 199418 |

Priority Applications (No Type Date): JP 87157611 A 19870626

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 64003140 A 24

JP 94037416 B2 21 C07C-043/17 Based on patent JP 64003140

Abstract (Basic): JP 64003140 A

A fluorodiviny ether cpd. of formula (I) (where X = an acid gp., a gp. easily changing to an acid gp. or halogen, k = an integer of at least 1 and each l, m and n = an integer of at least 0 independently) is new.

Thermal decomposition of a cpd. of formula (II) opt. in an inactive gas or liq. diluent for 0.1 sec. to 10 hours at 50-400 deg.C gives a cpd. of formula (I) (where A = F or OA', where A' = an alkali metal or a hydrocarbon residue).

USE/ADVANTAGE - Fluorodiviny ether cpds. suitable for monomer materials for ion exchange membranes with both high ion exchange capacities and crosslinking densities, mechanical strength, high current efficiency and low electric resistances, useful for electrolytic diaphragms of aq. alkali metal halide solns. The ether cpd. is also useful as intermediates for surface active agents, fibre treatments and agricultural chemicals.

0/0

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-3140

⑤Int. Cl.⁴

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和64年(1989)1月6日

C 07 C 43/17
41/18
51/377
59/135
143/11
143/70
143/74
149/18
C 08 F 16/32

MLA

7419-4H
8318-4H
7188-4H
7188-4H
Z-7188-4H
B-7188-4H
8620-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 24 頁)

⑤発明の名称 フルオロジビニルエーテル化合物及びその製造方法

②特 願 昭62-157611

②出 願 昭62(1987)6月26日

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|-------|--------------------|
| ⑫ | 発 | 明 | 者 | 井 | 関 | 祐 | 二 | 山口県徳山市周陽1-9-25 |
| ⑫ | 発 | 明 | 者 | 武 | 末 | 正 | 広 | 山口県光市大字島田2014-4 |
| ⑫ | 発 | 明 | 者 | 高 | 田 | 邦 | 章 | 山口県徳山市築港町10-25-506 |
| ⑫ | 発 | 明 | 者 | 河 | 原 | 武 | 男 | 神奈川県藤沢市亀井野3-9-12 |
| ⑪ | 出 | 願 | 人 | 徳 | 山 | 曹 | 達株式会社 | 山口県徳山市御影町1番1号 |

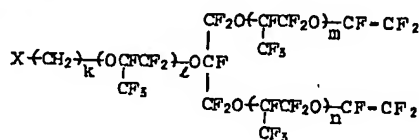
明 組 審

1 発明の名称

フルオロジビニルエーテル化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

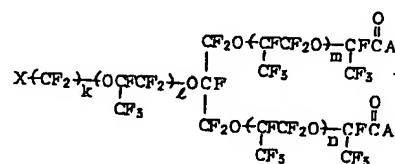
(1) 一般式



但し、Xは酸基若しくは容易に酸基に変換できる基、又はハロゲン原子であり、 k は1以上の整数であり、 l 、 m 及び n はそれぞれ独立に0以上の整数である。

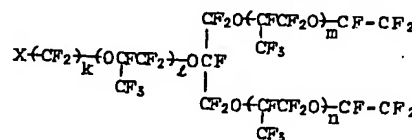
で示されるフルオロジビニルエーテル化合物。

(2) 一般式



但し、Xは酸基若しくは容易に酸基に変換できる基、又はハロゲン原子であり、 k は1以上の整数であり、 l 、 m 及び n はそれぞれ独立に0以上の整数であり、Aはフッ素原子又は OA' （但し、 A' はアルカリ金属又は炭化水素残基である。）で示される基である。

で示されるフルオロジカルボニル化合物を熱分解することを特徴とする一般式



「但し、Xは酸基若しくは容易に酸基に変

換できる基、又はハロゲン原子であり、 k は1以上の整数であり、 l 、 m 及び n はそれぞれ独立に0以上の整数である。

で示されるフルオロジビニルエーテル化合物の製造方法。

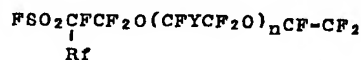
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なフルオロジビニルエーテル化合物及びその製造方法に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする問題点)

従来、官能基を有するフルオロモノビニルエーテル化合物は数多く合成されており、例えば、特公昭41-7949号公報には一般式



(上記式中 Rfはフッ素または1から10個までの炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、Yはフッ素またはトリフオ

(3)

有するフルオロモノビニルエーテル化合物との共重合によって、架橋構造を持つイオン交換膜を製造する方法が特開昭61-266828号公報に提案されている。しかしながら、このイオン交換膜は、イオン交換基又は容易にイオン交換基に変換できる基を有するフルオロモノビニルエーテル化合物とビニル基を2個有するフルオロ化合物の二成分共重合である為、イオン交換容量をあげると、結果的に架橋密度が低下し、イオン交換容量と架橋密度の両者を同時に満足させることはできなかった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、イオン交換容量と架橋密度の両者を同時に満たすイオン交換膜の原料モノマーとして好適な化合物を見い出すべく鋭意研究を重ねた結果、官能基を有する新規なフルオロジビニルエーテル化合物を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記一般式〔I〕

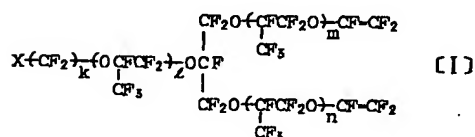
(5)

ロメチル基であり、 n は1ないし3である。)で示される化合物が記載されている。

前述したようなイオン交換基を有するフルオロモノビニルエーテル化合物は、主としてハロゲン化アルカリ金属水溶液の電解隔膜の原料モノマーとして用いられている。しかしながら、一般には、フルオロモノビニルエーテル化合物は重合性が悪いために、例えば、テトラフルオロエチレンのようなオレフィン化合物との共重合によってイオン交換膜が製造されている。このようなイオン交換膜は、線状高分子の集合体であるため、槽電圧の低下を目的としてイオン交換容量を高くすると、イオン交換膜が膨潤して電流効率が低下するという欠点を有している。

そこで、イオン交換膜の膨潤による電流効率の低下を防止するために、テトラフルオロエチレンに代えて架橋剤としてビニル基を2個有するフルオロ化合物を用い、イオン交換基又はイオン交換基に容易に変換できる基を

(4)



(但し、Xは酸基若しくは容易に酸基に変換できる基、又はハロゲン原子であり、 k は1以上の整数であり、 l 、 m 及び n はそれぞれ独立に0以上の整数である。)

で示されるフルオロジビニルエーテル化合物である。

上記一般式〔I〕中、Xで示される酸基若しくは容易に酸基に変換できる基としては、特に制限されるものではないが、好適にはカルボキシル基、スルホ基、スルフィノ基、スルフェノ基及びこれらの誘導体並びに-SR(但し、Rは炭化水素残基である。)で示される基等を挙げることができる。本発明に於いて好適に使用されるカルボキシル基の誘導体を具体的に示せば、例えば次のとおりである。

$-\text{CO}_2\text{R}_1$ (但し、 R_1 は炭化水素残基又は

(6)

アルカリ金属である。)

$-\text{CO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ (但し、 R_2 及び R_3 はそれぞれ同種又は異種の水素原子又は炭化水素残基である。)

$-\text{COY}$ (但し、 Y はハロゲン原子である。)

また、本発明に於いて、好適に使用されるスルホ基の誘導体を具体的に示せば、次のとおりである。

$-\text{SO}_3\text{R}_1$ (但し、 R_1 は炭化水素残基又はアルカリ金属である。)

$-\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ (但し、 R_2 及び R_3 はそれぞれ同種又は異種の水素原子又は炭化水素残基である。)

$-\text{SO}_2\text{Y}$ (但し、 Y はハロゲン原子である。)

上記のカルボキシル基の誘導体及びスルホ基の誘導体を示す一般式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 で示される炭化水素残基としては、直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、アル

(7)

されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等の各金属が用いられ、 Y で示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子が用いられる。

また、前記一般式〔I〕中、 X で示される $-\text{SR}$ 基の R は、炭化水素残基であれば良いが、原料の入手の容易さの点から上記 R_1 、 R_2 及び R_3 について説明した炭化水素残基が好適である。具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

前記一般式〔I〕中、 X で示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素の各原子が用いられる。さらに、前記一般式〔I〕中、 k は 1 以上の整数であれば良いが、一般に原料の入手の容易さから、1~5 の整数であることが好ましい。また、 l 、 m 及び n は 0 以上の整数であるが、原料の入手の容易さから l は 0~10、 m 及び n は、それぞれ

(8)

キニル基又はアリール基が挙げられる。これらの各基の炭素数は特に制限されるものではないが、原料の入手の容易さ等の理由から、アルキル基の場合は 1~6 の範囲、アルケニル基とアルキニル基の場合は 2~6 の範囲、アリール基の場合は 6~12 の範囲であることが好ましい。具体的には、アルキル基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。また、アルキニル基としては、エチニル基、プロピニル基等が挙げられる。さらにアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

また、前記のカルボキシル基の誘導体及びスルホ基の誘導体を示す一般式中、 R_1 で示

(9)

れ 0~5 の整数であることが好ましい。

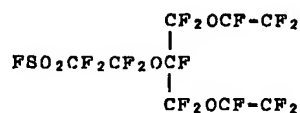
本発明のフルオロジビニルエーテル化合物をイオン交換膜製造のための原料モノマーとして用いる場合には、前記一般式〔I〕中、 X で示される酸基若しくは容易に酸基に変換できる基としては、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}_1$ 、 $-\text{SO}_2\text{Y}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_1$ 及び $-\text{SR}$ (但し、 R 、 R_1 及び Y は前記と同じである。) で示される基が好ましい。

本発明の前記一般式〔I〕で示される化合物は、新規化合物であり、その構造は次の手段によって確認することができる。

(A) 赤外吸収スペクトル (以下、IR と略称する。) を測定することにより、 $1840 \sim 1845 \text{ cm}^{-1}$ 付近にフルオロビニルエーテル基に基づく吸収を観察することができる。また前記一般式〔I〕において X で示される基が官能基である場合、その官能基に基づく吸収を観察することができる。前記一般式〔I〕で示される化合物の IR の代表例として、バー

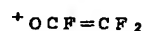
(10)

フルオロ 5 - (2 - フルオロスルホニルエトキシ) - 3 , 7 - ジオキサ - 1 , 8 - ノナジエン



の I R チャートを第 1 図に示した。

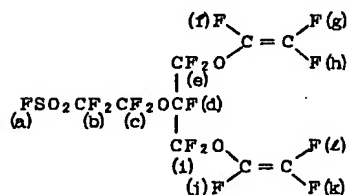
- (B) 質量スペクトル (以下、M S と略称する。) を測定し、観察された各ピーク (一般にはイオン質量 m をイオンの荷電数 e で除した m/e で表わされる値) に相当する組成式を算出する事により、測定に供した化合物の分子量ならびに、該分子内における各原子団の結合様式を知る事ができる。即ち、測定に供した試料を前記一般式 [I] で表わした場合、



に由来する特徴的な強いピークを観察する事ができる。

- (C) 元素分析によって炭素、水素、イオウ、窒

(11)



即ち、- 4 4.4 ppm にフッ素原子 1 個分に相当する多重線が認められ、イオウ原子に結合したフッ素(a)によるものと帰属できる。78.0 ppm にフッ素原子 2 個に相当する多重線が認められ、酸素に隣接したジフルオロメチレン中のフッ素原子(c)によるものと帰属できる。8 2.6 ppm にフッ素原子 4 個に相当する多重線が認められ、ビニルエーテル基に隣接したジフルオロメチレン基のフッ素原子(n)及び(i)によるものと帰属できる。1 1 0.7 ppm にフッ素原子 2 個に相当する多重線が認められ、スルホニルフルオライド基に隣接するジフルオロメチレン基のフッ素原子(b)によるものと帰属できる。1 1 2.2 ppm にフッ素原子 2 個

(13)

素及びハロゲンの各重量%を求め、さらに認知された各元素の重量%の和を 1 0 0 から減じる事により酸素の重量%を算出する事ができ、従つて、該化合物の組成式を決定する事ができる。

- (D) ^{19}F -核磁気共鳴スペクトル (以下、 ^{19}F -NMR と略称する。) を測定する事により、前記一般式 [I] で表わされる本発明の化合物中に存在するフッ素原子の結合様式を知る事ができる。前記一般式 [I] で示される化合物の ^{19}F -NMR (トリクロロフルオロメタン基準; 高磁場側を正とし ppm で表わす) の代表例として、パーフルオロ 5 - (2 - フルオロスルホニルエトキシ) - 3 , 7 - ジオキサ - 1 , 8 - ノナジエンについて ^{19}F -NMR チャートを第 2 図に示す。その解析結果を示すと次のとおりである。

(12)

に相当する二重二重線が認められ、ビニル基に置換したフッ素原子(g)及び(h)によるものと帰属できる。1 2 1.1 ppm にフッ素原子 2 個に相当する二重二重三重線が認められ、ビニル基に置換したフッ素原子(n)及び(i)によるものと帰属できる。1 3 3.9 ppm にフッ素原子 2 個分に相当する二重二重三重線が認められ、ビニル基に置換したフッ素(a)及び(j)によるものと帰属できる。1 4 1.7 ppm にフッ素原子 1 個に相当する三重三重線が認められ、分岐点の炭素に置換したフッ素原子(d)によるものと帰属できる。

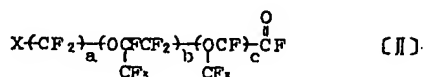
- (E) 前記一般式 [I] で示される化合物中に水素原子が存在すれば、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル (以下、 ^1H -NMR と略称する。) (テトラメチルシラン基準: 低磁場側を正とし、ppm で表わす) を測定する事により該化合物中に存在する水素原子の結合様式を知ることができる。

本発明の前記一般式 [I] で示される化合物

(14)

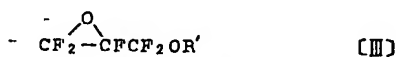
の製造方法は、特に制限されるものではなく、どのような方法であっても良いが、例えば下記の方法によって好適に製造することができる。

下記式〔II〕



〔但し、Xは前記一般式〔I〕と同じであり、
aは1以上の整数であり、bは0以上の整数であり、cは0又は1である。〕

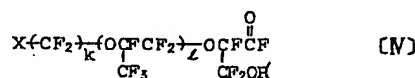
で示される化合物を下記一般式〔III〕



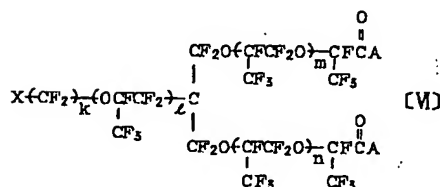
〔但し、R'は炭化水素残基である。〕

で示される化合物とを反応させることにより、

下記式〔IV〕



(15)



〔但し、X、k、l、m及びnは前記一般式〔I〕と同じであり、Aはフッ素原子又は-OA'（但し、A'はアルカリ金属又は炭化水素残基である。）で示される基である。〕

で示されるフルオロジカルボニル化合物を得る。次いで、上記一般式〔V〕で示されるフルオロジカルボニル化合物を熱分解することによって前記一般式〔I〕で示される本発明のフルオロジビニルエーテル化合物を得ることができる。

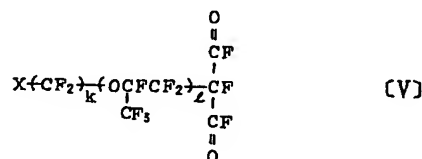
次に、上記した本発明のフルオロジビニルエーテル化合物の製造に於ける各反応について詳細に説明する。

まず、前記一般式〔II〕で示される化合物と

(17)

〔但し、X、k及びlは前記一般式〔I〕と同じであり、R'は前記一般式〔III〕と同じである。〕

で示される化合物を得る。次に、上記一般式〔IV〕で示される化合物をルイス酸触媒と接触させることにより、下記一般式〔V〕



〔但し、X、k及びlは前記一般式〔I〕と同じである。〕

で示される化合物を得る。そして、一般式〔V〕で示される化合物とヘキサフルオロプロピレンとを反応させることにより、下記一般式〔VI〕

(16)

前記一般式〔III〕で示される化合物の反応は、触媒の存在下で行なうことが好ましい。触媒としては、フッ素陰イオン生成触媒が好適である。フッ素陰イオン生成触媒としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化アンチモン等の金属フッ化物及びテトラメチルアンモニウムフルオライド、テトラエチルアンモニウムフルオライド等の第四級アンモニウムフルオライドが好ましい。

使用するフッ素陰イオン生成触媒は一般式〔II〕で示される化合物に対し通常0.01～5モル当量、好ましくは0.1～1.5モル当量の範囲から選ばれる。前記一般式〔III〕で示される化合物は、前記一般式〔II〕で示される化合物に対して通常0.1～10倍モルの範囲で使用される。反応は一般に有機溶媒を用いるのが好ましい。該溶媒として好適に使用されるものを例示すれば、アセトニトリル、アジボニトリル、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、スルホラン等の

(18)

非プロトン性溶媒が挙げられる。該反応における反応温度は特に制限されるものではないが、好適には $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ばれる。反応時間は原料の種類によって異なるが通常5分 \sim 10日間、好ましくは1 \sim 48時間の範囲から選べば充分である。また反応中においては、攪拌を行なうのが好ましい。

次に、一般式〔N〕で示される化合物から一般式〔V〕で示される化合物を得る反応について述べる。この反応で使用されるルイス酸触媒としては、公知のものが何ら制限なく使用可能である。特に好適に用いられるルイス酸触媒としては、 SbF_5 、 SbCl_5 、 TiF_4 、 TiCl_4 、 SO_3 が挙げられる。ルイス酸触媒量は原料となる一般式〔N〕で示される化合物に対し、0.5 \sim 80モル%、好ましくは3 \sim 30モル%の範囲から選ばれる。反応温度は原料及び触媒によって異なるが、一般には $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ばれる。反応時間は5分 \sim 2

(19)

記一般式〔VI〕で示される化合物の m 、 n の数を制御する事が可能である。該反応において使用されるフッ素陰イオン源としては一般に金属フッ化物又はアンモニウムフッ化物を用いる事ができるが、 CsF 、 KF 、テトラアルキルアンモニウムフッ化物及び AgF が好ましく用いられる。触媒量は、一般式〔VI〕で示される化合物の m 、 n 値に影響を及ぼす。例えば原料である一般式〔V〕で示される化合物に対し触媒量が少なければ、 n 、 m 値の高い生成物が得られる傾向がある。

該反応における反応温度は一般には $-60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ばれる。

また該反応において使用される溶媒は非反応性、例えば水酸基を持たない溶媒が好適であり、例えば、モノグリウム、ジグリウム、トリグリウム、テトラグリウム、アセトニトリル、プロピオニトリル、スルホラン、ニトロベンゼン等が好適に用いられる。反応時間

(21)

日間、好ましくは30分 \sim 24時間の範囲から選べば十分である。該反応は、原料、生成物及び触媒に対して不活性な液体、例えばフッ素系オイル等を溶媒として使用することも可能である。また反応中においては、攪拌を行なうのが好ましい。

次に、前記一般式〔V〕で示される化合物から前記一般式〔VI〕で示される化合物を得る反応は、前記一般式〔V〕で示される化合物とヘキサフルオロプロピレン（以下、 HFPPO と略称する。）との反応である。

一般に、酸フルオリド基を持つ化合物と HFPPO との反応のメカニズムから、酸フルオリド基を持つ化合物に対する HFPPO の付加量比は本質的に分布を持つものであり、本反応においても生成物である前記一般式〔VI〕で示される化合物中の m 及び n は0以上の整数値を取る。しかしながら、該反応において導入する HFPPO の量比あるいは触媒量等の反応条件を適宜選択することにより、前

(20)

は HFPPO の導入時間によるが通常1分 \sim 3時間、好ましくは10分 \sim 24時間の範囲から選べば十分である。また反応中においては攪拌を行なうのが好ましい。

最後に、前記一般式〔I〕で示される本発明の化合物は、前記一般式〔VI〕で示される化合物を熱分解することにより得られる。熱分解の方法は特に限定はされず、一般にフルオロビニルエーテル化合物を熱分解によって得る公知の方法が採用される。熱分解反応における反応温度は、広い範囲から選択でき、一般には $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ばれる。反応時間は0.1秒 \sim 10時間、好ましくは10秒 \sim 3時間である。反応温度と反応時間は、例えば高い反応温度を選択した時は反応時間を短く、低い反応温度を選択した時は反応時間を長くするなど、好適な反応条件を適宜採用するのが望ましい。

該反応は、反応形態に応じて、不活性な気体又は液体、例えば気体としては窒素、ヘリ

(22)

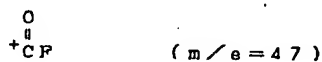
ウム、アルゴン等が、液体としてはポリエーテル化合物、フッ素系オイル等を希釈剤として、希釈率0~100倍で使用することも可能である。

また、前記一般式〔Ⅳ〕で示される化合物の $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{A} \end{smallmatrix}$ で示される末端基が酸フルオライド又はエステルの場合には、前記一般式〔Ⅳ〕で示される化合物に対して過剰量の金属塩又は金属酸化物の存在下に熱分解反応を実施する事が可能であるし好ましい。特に末端基が酸フルオライドの場合、該反応によって発生する腐食性、有毒性の COF_2 を分解する事ができる固体塩基、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどの存在下で熱分解反応をおこなうのが好ましい。

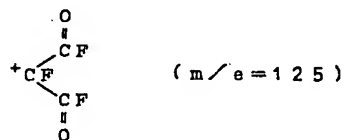
前記一般式〔Ⅳ〕、〔Ⅴ〕及び〔Ⅵ〕で示される化合物は、新規化合物であり、次の手段によって確認することができる。

(23)

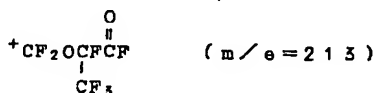
については、



及び



に相当する特徴的なピークを観察することができる。また、前記一般式〔Ⅳ〕で示される化合物については、



に相当する特徴的なピークを観察することができる。

(C) 元素分析

元素分析によって炭素、水素、窒素、イオウおよびハロゲンの各重量%を求め、さらに認知された各元素の重量%の和を100から

(25)

(A) IR

前記一般式〔Ⅳ〕で示される化合物のIRを測定することにより、 $1870 \sim 1890 \text{ cm}^{-1}$ にカルボン酸フルオライドに基づく吸収を観察することが出来る。また、 3000 cm^{-1} 付近に $-\text{CH}_3$ に基づく吸収を観察することが出来る。

前記一般式〔Ⅴ〕及び〔Ⅵ〕で示される化合物については、 $1880 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ にカルボン酸フルオライドに基づく吸収を観察することが出来る。

また、いずれの化合物も、Xで示される基が官能基である場合は、その官能基に基づく吸収を観察することができる。

(B) MS

観察された各ピークに相当する組成式を算出することにより、測定に供した化合物の分子量ならびに該分子内における各原子団の結合様式を知ることが出来る。

例えば、前記一般式〔Ⅴ〕で示される化合物

(24)

減じることにより酸素の重量%を算出することが出来、従って、該化合物の組成式を決定することが出来る。

(D) ^{19}F -NMR

^{19}F -NMRを測定することにより、化合物中に存在するフッ素原子の結合様式を知ることが出来る。

(E) ^1H -NMR

化合物が水素原子を持っていれば、 ^1H -NMRを測定することにより、その水素原子の結合様式を知ることが出来る。

前記の一般式〔Ⅱ〕及び〔Ⅲ〕で示される化合物から本発明の前記一般式〔Ⅰ〕で示される化合物を得る反応に於いては、各化合物の酸基又は容易に酸基に変換できる基は、 $-\text{SO}_2\text{Y}$ 又は $-\text{CO}_2\text{R}_1$ (但し、Y及び R_1 は前記と同じ)であることが合成上好ましい。 $-\text{SO}_2\text{Y}$ 及び $-\text{CO}_2\text{R}_1$ で示される基から、それぞれの酸及び酸誘導体への変換は特に制限なく公知の方法を用いることができる。例えば、酸へ

(26)

ロゲン化物の対応する酸への転化は、水と反応させることによって容易に行うことができ、エステル、アミドへの転化はそれぞれアルコール類又はアミン類との反応によってできる。酸類は PCl_5 又は PBr_5 の様なハロゲン化剤と反応させて酸塩化物又は酸臭化物に容易に転化できる。また、酸フッ化物へは、酸塩化物又は酸臭化物と NaF との反応によって勝導できる。酸ハライド、酸、エステル又はアミドは水酸化アルカリ溶液によって対応するアルカリ金属塩に容易に変換できる。

本発明の前記一般式〔I〕で示されるフルオロジビニルエーテル化合物を単独重合、又はフッ素化オレフィンと共重合する事によって、耐薬品性、耐熱性及び機械的強度に優れた重合体を得る事ができる。

更に前記一般式〔I〕中、Xが酸基又は容易に酸基に変換できる基である化合物を単独重合又は、フッ素化オレフィン、好ましくはフルオロジビニルエーテル化合物との共重合に

(27)

ロエチレン、ジフルオロエチレン、フルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、オクタフルオロブテン、 $CF_2-CFO(CF_2)_{1-10}F$ 、 $CF_2-CFCF_2O(CF_2)_{1-10}F$ 等が挙げられる。これらのフッ素化オレフィンは、イオン交換膜を得る場合には本発明のフルオロジビニルエーテル化合物100重量部に対して、10重量部～1000重量部の範囲で使用する事が好ましい。

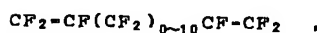
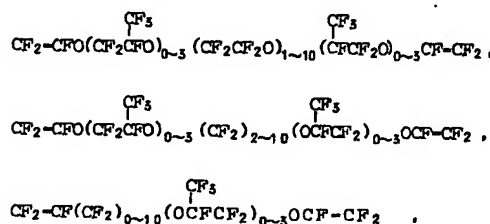
(効果)

本発明の前記一般式〔I〕で示されるフルオロジビニルエーテル化合物は、重合開始剤存在下、単独重合あるいは他のフッ素化オレフィンと共重合することにより、機械的強度を保ちながら官能基に基づく機能を十分に発揮した重合体を得られるという極めて優れた特徴を有する。さらに詳しくは、前記酸基又は容易に酸基に変換できる基を持つ一般式〔I〕で示されるフルオロジビニルエーテル化合物を重合開始剤存在下、単独重合あるいは他の

(29)

よって得られる重合体を化学処理して得られるイオン交換膜は、従来のものに比べ、非常に高い交換容量を持つことができるとともに、高密度架橋構造を有している為、優れた機械的強度を持ち、かつハロゲン化アルカリ水溶液の電解隔膜として用いた場合、低膜抵抗、高電流効率といった極めて優れた特徴を有する。

共重合成分として使用できるフッ素化オレフィンとしては、例えば、



テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、トリフルオ

(28)

フルオロビニル化合物と共重合することによって得られるイオン交換膜は、交換容量を極めて高くすることができ、さらに高交換容量を持つ膜であるにもかかわらず、高密度の架橋構造を有する為、機械的強度を維持しつつ高電流効率、低電気抵抗といった十分な膜性能を有するといった極めて優れた特徴を有する。

更に本発明の化合物は、界面活性剤、繊維処理剤、農薬等に用いられる種々のフッ素化合物、特に側鎖に官能基を有する種々のフッ素化合物合成の為の中間体として有用であり、フッ素系樹脂の機械的強度を向上させる為の架橋剤、改質剤としても有用である。

(実施例)

本発明を更に具体的に説明するため、以下実施例及び参考例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例及び参考例に限定されるものではない。

(30)

参考例 1

攪拌機、-20℃の温度の還流コンデンサー及び滴下ロートを取りつけた300ml三口フラスコに乾燥テトラグライム150mlと無水KF 18.0gを入れた。反応器を0℃に冷却し、フルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオライド($\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$) 140.0gを30分間で滴下した後、更に1時間混合しアルコキシドを十分生成させた。

反応器を0℃に保ちながら $\text{CF}_2=\text{C}(\text{OCF}_2\text{OCH}_3)\text{CF}_3$ 76.5gを30分間かけて徐々に滴下した。添加終了後2時間攪拌し、反応器の温度を室温に上昇させ更に6時間攪拌をした。

反応器のコンデンサーをはずし、蒸留装置を取り付け、蒸留により沸点45℃/13mmHgの留分136gを得た。該留分の化合物の構造は、下記に示すIR, ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, 元素分析, MSにより

(31)

(一) ^1H -NMR3.71 ppm $-\text{OCH}_3$ (二) 元素分析値: $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_5\text{S}$

計算値 C: 20.12% H: 0.85%
F: 47.74% O: 22.34%
S: 8.95%
実測値 C: 19.96% H: 0.92%
F: 47.25% O: 23.16%
S: 8.71%

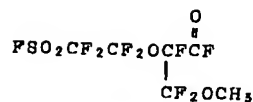
(三) MS

M/e 311 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}^+\text{CF}_3$
 CF_2OCH_3 M/e 81 $^+\text{CF}_2\text{OCH}_3$

参考例 2

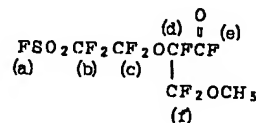
コンデンサー、滴下ロート、攪拌機を取りつけた三口300mlフラスコに SbF_5 10.2gとクライトックスAZ(商品名:デュボン社製)を100g入れたのち、反応器を0℃に冷却し、参考例1で得られた

(33)



であることが確認された。

(イ) IR

2970, 2880 cm^{-1} (CH_3-)1875 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$)1460 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{F}$)(ロ) ^{19}F -NMR

ケミカルシフト

(a) -44.6 ppm

(b) 111.0 ppm

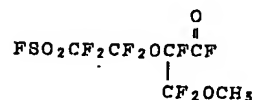
(c) 76.6, 84.6 ppm

(d) 128.3 ppm

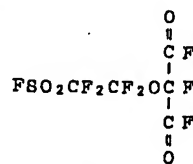
(e) -24.7 ppm

(f) 87.7, 90.6 ppm

(32)



134.2gを30分かけて滴下した。滴下終了後、徐々に温度を上げてゆき、80℃まで昇温した。60℃以上で反応混合液からガスが発生した。分析の結果、このガスは CH_3F であった。80℃で1時間攪拌を続けたのち、反応器より直接蒸留し、沸点111℃の留分108.5gを得た。該留分の化合物の構造はIR, ^{19}F -NMR, 元素分析, MSより

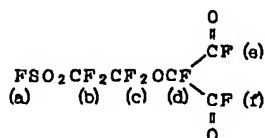


であることが確認された。

(イ) IR 1880 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$)1465 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{F}$)

(34)

(a) ^{19}F - NMR



ケミカルシフト

| | | |
|--------|-------|-----|
| (a) | -45.0 | ppm |
| (b) | 110.8 | ppm |
| (c) | 79.8 | ppm |
| (d) | 117.6 | ppm |
| (e)(f) | -21.5 | ppm |

(b) 元素分析値: $\text{C}_5\text{F}_8\text{O}_5\text{S}$

計算値 C: 18.53% F: 46.90%

O: 24.68% S: 9.89%

実測値 C: 17.71% F: 45.81%

O: 26.66% S: 9.82%

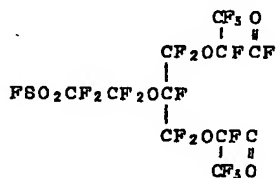
(c) MS

M/e 183 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^+$

(35)

留して、沸点 $91^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ の留分が
135g, 沸点 $99^\circ\text{C}/7\text{mmHg}$ の留分が
31g 得られた。

IR, ^{19}F - NMR, 元素分析, MS によ
り沸点 $91^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ の留分の化合物は
原料に HFPF が 2 個付加した。



であることが確認された。

(1) IR (第4図にチャートを示した。)

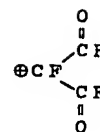
1890cm^{-1} (-COF)

1475cm^{-1} (-SO₂F)

(a) ^{19}F - NMR (第5図にチャートを示し
た。)

(37)

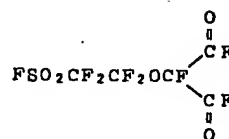
M/e 125



M/e 47 CF_3^+

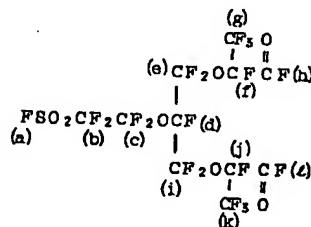
参考例 3

200mm ガラス製オートクレーブに乾燥テ
トラグライム 10mm, 無水 KF 10g 及び参
考例 2 で得られた



128.2g を入れた。 -78°C に冷却しオー
トクレーブ内を脱気したのち、 -10°C まで
昇温し、 -10°C で攪拌しながら HFPF
130g を 5 時間かけて導入した。攪拌を中
止すると 2 層にわかれた。下層を取り出し秤
量すると 241g であった。この生成物を蒸

(36)



ケミカルシフト

| | | |
|----------|------------|-----|
| (a) | -45.5 | ppm |
| (b) | 110.0 | ppm |
| (c) | 77.6, 83.3 | ppm |
| (d) | 142.2 | ppm |
| (e), (i) | 78.8 | ppm |
| (f), (j) | 129.0 | ppm |
| (g), (k) | 81.2 | ppm |
| (h), (l) | -25.8 | ppm |

(b) 元素分析値: $\text{C}_{11}\text{F}_{20}\text{O}_7\text{S}$

計算値 C: 20.13% F: 57.91%

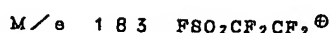
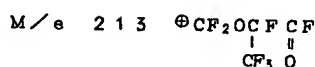
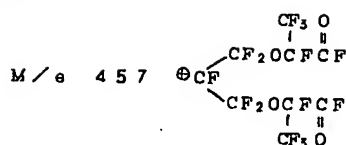
O: 17.07% S: 4.89%

実測値 C: 20.01% F: 57.73%

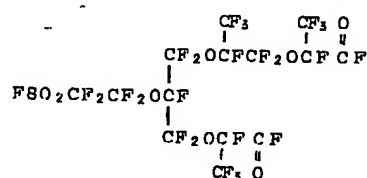
(38)

O : 17.48% S : 4.78%

(二) MS



同様に沸点 99℃ / 7 mm Hg の留分の化合物の構造は、原料に HFP O が 3 個付加した。



であることが確認された。

(39)

(一) 元素分析値 : C₁₄F₂₄O₈S

計算値 C : 20.45% F : 60.08%

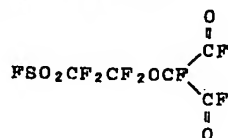
O : 15.57% S : 3.90%

実測値 C : 20.51% F : 59.93%

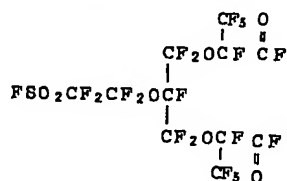
O : 15.85% S : 3.71%

参考例 4

参考例 2 で得られた

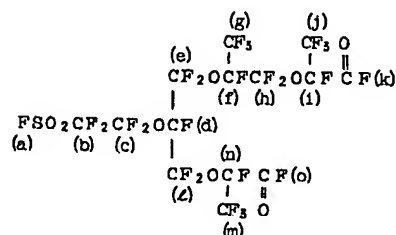


60g, KF 0.5g 及び HFP O 110g を参考例 3 と同様に反応させたところ



が 13.3g と

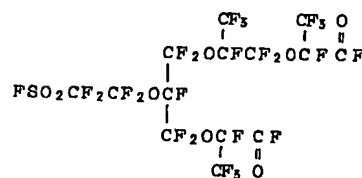
(41)

(一) IR : 1890 cm⁻¹ (-COF)1475 cm⁻¹ (SO₂F)(二) ¹⁹F - NMR

ケミカルシフト

| | |
|---------------|----------------|
| (a) | -44.6 ppm |
| (b) | 110.0 ppm |
| (c) | 75.7, 83.2 ppm |
| (d) | 141.1 ppm |
| (e), (h) | 77.0 ppm |
| (f) | 141.1 ppm |
| (g), (j), (m) | 80.5 ppm |
| (l) | 78.3 ppm |
| (i), (n) | 127.7 ppm |
| (k), (o) | -25.9 ppm |

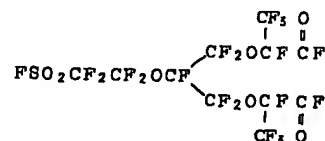
(40)



が 94.3g 得られた。

参考例 5

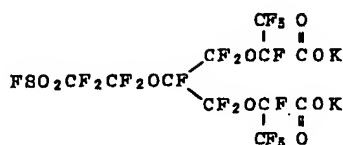
攪拌機、滴下ロート及び還流コンデンサーを取りつけた 100 ml ミッコフラスコに乾燥アセトニトリル 30 ml, 無水 K₂CO₃ 29.6g を入れた。反応器を 60℃ に保ちながら参考例 3 で得られた



60.0g を 15 分かけて滴下した。60℃ で 4 時間攪拌を続けた後、減圧下アセトニトリルを留去した。フラスコ内には白色のサラサ

(42)

ラした粉体が残った。この粉体の主成分の構造はIR分析の結果、

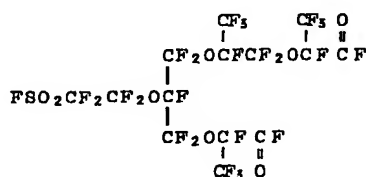


であることが確認された。

(イ) IR 1690 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{K}$)
 1465 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{F}$)

参考例 6

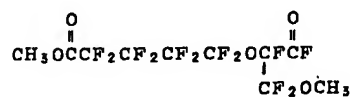
参考例 5 と同様にして、参考例 4 で得られた



をカリウム塩に変換した。

(43)

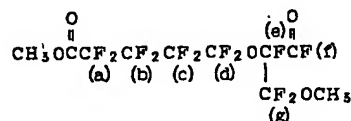
造は、IR, ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, 元素分析, MS により



であることが確認された。

(イ) IR: $2890, 2990\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$)
 1885 cm^{-1} ($-\text{COF}$)
 1795 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{Me}$)

(ロ) ^{19}F -NMR



ケミカルシフト

| | ケミカルシフト |
|-----|----------------|
| (a) | 116.8 ppm |
| (b) | 121.2 ppm |
| (c) | 123.2 ppm |
| (d) | 77.0, 85.3 ppm |
| (e) | 127.6 ppm |
| (f) | -24.7 ppm |
| (g) | 87.2, 90.5 ppm |

(45)

(イ) IR 1690 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{K}$)
 1470 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{F}$)

参考例 7

攪拌機、温度計、 -20°C の温度の還流コンデンサー及び滴下ロートを取り付けた三口フラスコに乾燥テトラグライム100mgと無水KF12.0gを入れた。反応器を0℃に冷却し、



8.22gを20分間で滴下した後、室温に昇温し、30分間攪拌しアルコキシドを十分に生成させた。

室温下で、 $\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCH}_3$ 48.1gを20分かけて滴下したのち、18時間攪拌を続けた。

反応器のコンデンサーをはずし、蒸留装置を取り付け、蒸留により沸点 $91^\circ\text{C}/7\text{ mmHg}$ の留分を91.5g得た。該留分の化合物の構

(46)

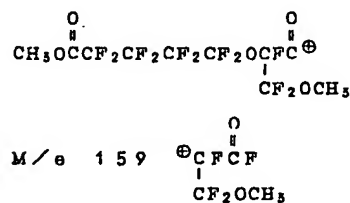
(ハ) ^1H -NMR

3.71 ppm ($-\text{CF}_2\text{OCH}_3$)
3.96 ppm ($-\text{COCH}_3$)

(ニ) 元素分析値: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{O}_5$

計算値 C: 27.66% H: 1.40%
F: 52.52% O: 18.42%
実測値 C: 27.91% H: 1.33%
F: 52.66% O: 18.10%

(ホ) MS M/e 415

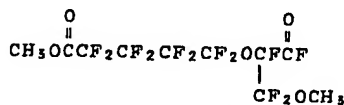


参考例 8

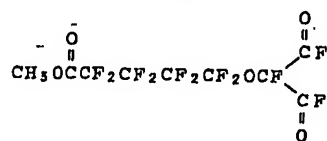
攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを取り付けた300ml三口フラスコに SbF_5

(46)

4.5 g と クライトックス A Z (商品名: デュポン社製) 8.00 g を入れたのち反応器を 5℃ に冷却し、参考例 7 で得られた



8.77 g を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、100℃ で 4 時間攪拌したのち、反応器より直接蒸留し、沸点 94℃ / 3.0 mm Hg の留分を 5.12 g 得た。該留分の化合物の構造は IR, ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, 元素分析, MS により

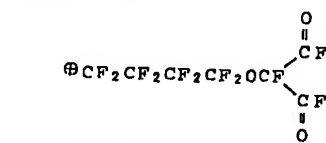


であることを確認した。

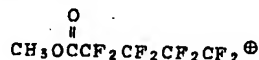
(1) IR: 1890 cm^{-1} (—COF)
 1790 cm^{-1} (—CO₂Me)

(47)

(2) MS M/e 341

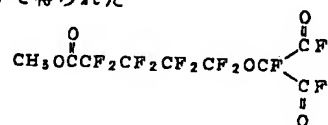


M/e 259



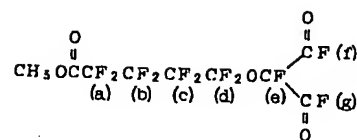
参考例 9

200 ml ガラス製オートクレープに乾燥テトラグライム 5 g, 無水 K F 0.3 g 及び参考例 8 で得られた



(49)

(3) ^{19}F -NMR



| ケミカルシフト | |
|----------|-----------|
| (a) | 116.8 ppm |
| (b) | 121.0 ppm |
| (c) | 123.0 ppm |
| (d) | 80.6 ppm |
| (e) | 116.8 ppm |
| (f), (g) | -21.7 ppm |

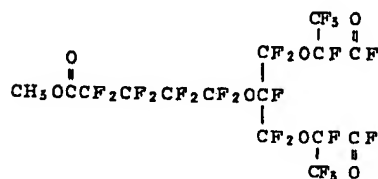
(4) ^1H -NMR

3.97 ppm

(5) 元素分析: C₉H₃F₁₁O₅

計算値 C: 27.01% H: 0.76%
F: 52.23% O: 19.99%
実測値 C: 27.26% H: 0.69%
F: 52.21% O: 19.84%
(48)

4.65 g を入れた。オートクレープを -5℃ に冷却し、攪拌しながら HFP O 4.25 g を 3 時間かけて導入した。攪拌を中止すると 2 層にわかれた。下層を取り出し蒸留し、沸点 83℃ / 2 mm Hg の留分を 5.51 g 得た。該留分の化合物の構造は、IR, ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, 元素分析, MS により原料に HFP O が 2 個付加した

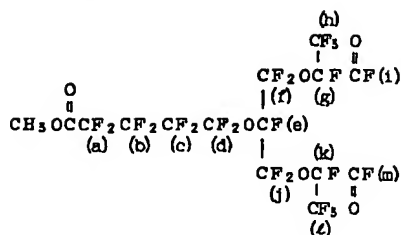


であることが確認された。

(1) IR (第 6 図にチャートを示した。)

$2890, 2990\text{ cm}^{-1}$ (—CH₃)
 1890 cm^{-1} (—COF)
 1795 cm^{-1} (—CO₂CH₃)

(50)

(ロ) ^{19}F - NMR

ケミカルシフト

| | |
|----------|------------------|
| (a) | 116.8 ppm |
| (b) | 121.0 ppm |
| (c) | 122.1 ppm |
| (d) | 77.0, 84.5 ppm |
| (e) | 142.3 ppm |
| (f), (j) | 78.8 ppm |
| (g), (k) | 127.3, 128.5 ppm |
| (h), (l) | 81.1 ppm |
| (i), (m) | -26.0 ppm |

(ハ) ^1H - NMR

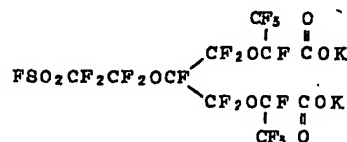
3.93 ppm
(51)

を得た。

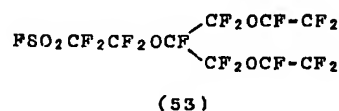
(イ) IR 1790 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{Me}$)
 1685 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{K}$)

実施例 1

攪拌機及び蒸留装置を取り付けた100 ml
 三フラスコに、希釈剤としてフオンブリ
 ンYR (商品名: 旭硝子製) 9.0 g 及び
 参考例5で得られた



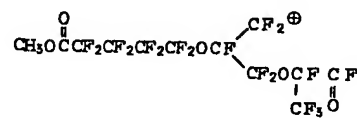
を6.60 gを入れた。反応器内を3 mmHgに
 減圧し、200℃で1時間攪拌したところ、
 3.78 gの留出物が得られた。蒸留により精
 製し、86~87℃/40 mmHgの留分を
 2.95 g得た。該留分の構造はIR, ^{19}F -
 NMR, 元素分析, MSにより

(ニ) 元素分析値: $\text{C}_{15}\text{H}_3\text{F}_{23}\text{O}_7$

計算値 C: 24.60% H: 0.41%
 F: 59.68% O: 15.30%
 実測値 C: 24.55% H: 0.49%
 F: 59.39% O: 15.57%

(ホ) MS

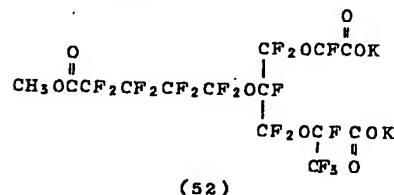
M/e 569



M/e 213 $\oplus \text{CF}_2 \text{CF} \text{CF}$
 $|$
 $\text{CF}_3 \text{ O}$

参考例 10

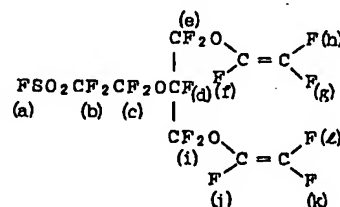
参考例9で得られた化合物を用いて参考例
 5と同様に反応を行ない



であることが確認された。

(イ) IR (第1図にチャートを示した。)
 1845 cm^{-1} ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$)
 1470 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{F}$)

(ロ) ^{19}F -NMR (第2図にチャートを示し
 た。



ケミカルシフト

| | |
|----------|-----------|
| (a) | -44.4 ppm |
| (h) | 110.7 ppm |
| (c) | 78.0 ppm |
| (d) | 141.7 ppm |
| (e), (i) | 82.6 ppm |
| (f), (j) | 133.9 ppm |
| (g), (k) | 112.2 ppm |
| (h), (l) | 121.1 ppm |

(54)

(一) 元素分析値: $C_9F_{14}O_5S$

計算値 C: 20.62% F: 58.00%

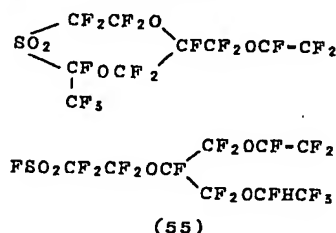
O: 15.26% S: 6.11%

実測値 C: 20.45% F: 58.12%

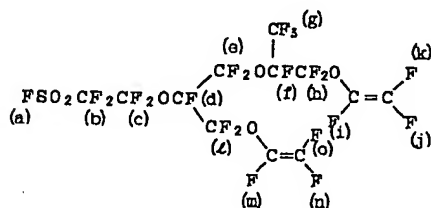
O: 15.45% S: 5.98%

(二) MS M/e 341 $\oplus CF_2OCF-CF_2$ M/e 133 $FSO_2CF_2\oplus$ M/e 97 $\oplus OCF-CF_2$

また、該反応において、二成分の副生成物
をあわせて3.3g生じ、IR, ^{19}F -NMR,
 1H -NMR, 元素分析, MSにより下式に示
す構造であることがわかった。



であることが確認された。

(イ) IR 1845 cm^{-1} ($-OCF-CF_2$) 1465 cm^{-1} ($-SO_2F$)(ロ) ^{19}F -NMR

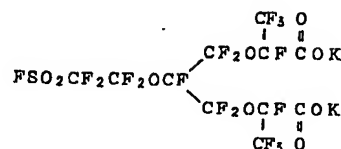
ケミカルシフト

| | | |
|----------|-------|-----|
| (a) | -44.6 | ppm |
| (b) | 110.8 | ppm |
| (c) | 78.1 | ppm |
| (d) | 142.0 | ppm |
| (e) | 82.6 | ppm |
| (f) | 142.0 | ppm |
| (g) | 79.0 | ppm |
| (h), (i) | 83.4 | ppm |
| (j), (k) | 134.1 | ppm |
| (l), (m) | 113.0 | ppm |
| (n), (o) | 120.7 | ppm |

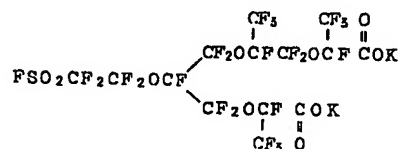
(57)

実施例 2

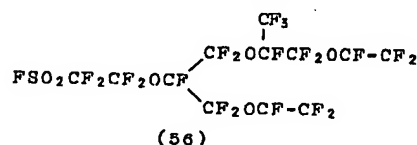
実施例 1 において、



のかわりに、参考例 6 で得られた



6.0gを用いた他は実施例 1 と同様にして
蒸留により93~94℃/10mmHgの留分
2.66gが得られた。該留分の構造は、IR,
 ^{19}F -NMR, 元素分析, MSにより、

(一) 元素分析値: $C_{12}F_{22}O_6S$

計算値 C: 20.88% F: 60.56%

O: 13.91% S: 4.65%

実測値 C: 21.01% F: 60.44%

O: 14.13% S: 4.42%

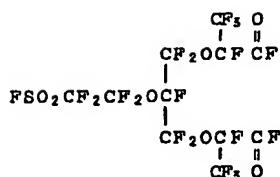
(二) MS

M/e 313 $\oplus CF_2OCF-CF_2$ M/e 183 $FSO_2CF_2CF_2\oplus$ M/e 97 $\oplus OCF-CF_2$

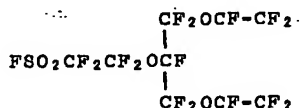
実施例 3

直径1インチ、長さ30cmのガラス製反応
器に Na_2CO_3 80g を充填し、乾燥窒素を
50 ml/min で流し、外部より電熱ヒータ
ーで充填層部を300℃に加熱し乾燥した。
6時間乾燥後、充填層部温度を240℃に保
持しつつ、参考例 3 で得られた

(58)



50gを5g/hrで反応器に供給した。管の底部から出る蒸気をドライアイス-メタノールで冷却されたトラップに保集した。この液体を蒸留したところ、



が 1 2.68 得られた。

实施例 4

実施例１において、希釈剤を用いない他は
全て同じ条件にして反応をおこなったところ、



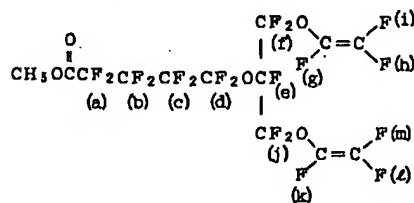
(59)

$^1\text{H-NMR}$, 元素分析, MS により確認した。

(イ) IR (第3図にチャートを示した。)

$$2890, 2990\text{ cm}^{-1} \text{ (}-\text{CH}_3\text{)}$$
$$1840\text{ cm}^{-1} \quad (-\text{OCF}=\text{CF}_2)$$
 1790 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$)

(□) ^{19}F - N M R



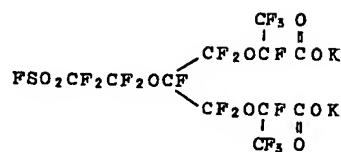
| | ケミカルシフト |
|----------|------------------|
| (a) | 1 1 7.0 ppm |
| (b) | 1 2 1.2 ppm |
| (c) | 1 2 3.2 ppm |
| (d) | 7 8.8 ppm |
| (e) | 1 4 2.2 ppm |
| (f), (g) | 8 2.6, 8 3.3 ppm |

(61)

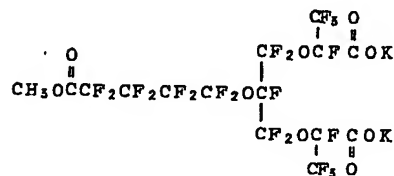
が、2 4.7 8 得られた。

实施例 5

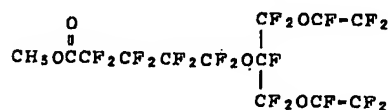
実施例 1 において



のかわりに、参考例 10 で得られた



60.0gを用いた他は実施例1と同様にして



(60)

(g), (k) 134.0 ppm

(h) , (e) 1 1 3. 6 ppm

(1) . (m) 1 2 3. 2 ppm

(c) ^1H -NMR

3.92 ppm

(二) 元素分析值 $C_{13}H_3F_{19}O_5$

計算値 C: 26.01% H: 0.50%

F : 6 0 . 1 5 % O : 1 3 . 3 3 %

実測値 C : 25.96% H : 0.71%

F : 6 0.33 % 0 : 1 3.00 %

实施例 6

参考例 1 ~ 10 及び実施例 1 ~ 5 において詳細に記述したのと同様な方法により、第 1 表に記載したフルオロジビニルエーテル化合物を合成した。なお、第 1 表には合成したフルオロジビニルエーテル化合物の赤外吸収スペクトルにおける特性吸収値及び元素分析結果も併せて略記した。

(6 2)

第 1 表

| | フルオロジビニルエーテル | I R (cm^{-1}) | 元 素 分 析 値 (%) | | | |
|---|--|---------------------------------------|---------------|-------|-------------|---|
| | | | 計算値 (欄上部の値) | | 実測値 (欄下部の値) | |
| | | | C | F | H | S |
| 1 | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) | 23.54 | 67.05 | — | — |
| 2 | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ CF_3 | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) | 23.09 | 67.44 | — | — |
| 3 | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ CF_3 | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) | 22.82 | 67.68 | — | — |
| 4 | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ CF_3 | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) | 22.63 | 67.84 | — | — |

(63)

| | フルオロジビニルエーテル | I R (cm^{-1}) | 元 素 分 析 値 (%) | | | |
|---|---|---|---------------|-------|-------------|------|
| | | | 計算値 (欄上部の値) | | 実測値 (欄下部の値) | |
| | | | C | F | H | S |
| 5 | $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ | 1840 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) | 22.68 | 59.80 | — | — |
| 6 | $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ CF_3 | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) 1470 ($-\text{SO}_2\text{F}$) | 21.04 | 62.13 | — | 3.75 |
| 7 | $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ CF_3 | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) 1465 ($-\text{SO}_2\text{F}$) | 20.88 | 60.56 | — | 4.65 |
| 8 | $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\begin{matrix} \diagup \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \diagdown \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ CF_3 | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) 1465 ($-\text{SO}_2\text{F}$) | 21.04 | 62.13 | — | 3.75 |

(64)

| | フルオロジビニルエーテル | I R (cm^{-1}) | 元素分析値 (%) | | | |
|----|--|---|-------------|-------|-------------|-----|
| | | | 計算値 (欄上部の値) | | 実測値 (欄下部の値) | |
| | | | C | F | H | S |
| 9 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF} \begin{array}{l} \nearrow \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \searrow \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{array} \end{array}$ | 1840 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) 1790 ($-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) | 27.67 | 57.25 | 0.90 | — |
| 10 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF} \begin{array}{l} \nearrow \text{CF}_2\text{OCF}\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \searrow \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{array} \end{array}$ | 1840 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) 1790 ($-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) | 26.32 | 59.85 | 0.69 | — |
| 11 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{OCCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}\text{CF}_2\text{OCF} \begin{array}{l} \nearrow \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \searrow \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{array} \end{array}$ | 1845 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) 1790 ($-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) | 25.15 | 61.02 | 0.42 | — |
| 12 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF} \begin{array}{l} \nearrow \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \\ \searrow \text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2 \end{array} \end{array}$ | 1840 ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$) | 26.10 | 58.49 | 0.91 | 5.8 |

(65)

実施例 7

攪拌機、還流コンデンサー及び滴下ロートを取り付けた100ml三ツロフラスコにNaOH 4.1g、メタノール20mlを入れ、室温にて滴下ロートより実施例1で得られた $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 25.5gを攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、60℃で1時間加熱した。メタノールを減圧下留去して得られた白色の粉体のIRを測定したところ、 1465cm^{-1} 付近の吸収が消え、 1065cm^{-1} 付近に新たに吸収が現われていた。このことから、ほぼ定量的にスルホン酸フルオライドからスルホン酸ナトリウムへの変換が起きていることがわかった。

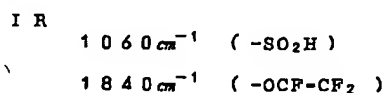
実施例 8

実施例7で得られた $\text{NaOSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ に過剰の塩酸を加えたのち、エーテルで抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターにかけエーテルを留去すると

(66)



が得られた。

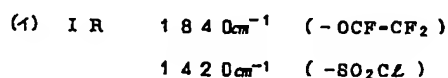


実施例 9

攪拌機及び還流コンデンサーを取り付けた100ml三ツロフラスコに、実施例7で得られた $\text{NaOSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 20.0g及び五塩化リン20.0gを入れ強く攪拌しながら140℃に加熱した。蒸留によって精製した結果



が得られた。構造はIR, ^{19}F -NMR, 元素分析により確認した。



(ロ) 元素分析値: $\text{C}_9\text{F}_{15}\text{O}_5\text{SCl}$

計算値 C: 19.99% F: 52.72%

(67)

O : 14.80% S : 5.93%

C_L : 6.56%

実測値 C : 19.91% F : 52.66%

O : 15.12% S : 5.69%

C_L : 6.62%

実施例 10

攪拌機、滴下ロート、及び還流コンデンサーを取り付けた100ml三口フラスコに、無水エーテル20ml、実施例1で得られた $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 9.5g及びジエチルアミン1.6gを加え、30℃で30分間反応した。反応混合液を水洗したのち、エーテルを留去した。残渣を蒸留して精製した結果、

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ が4.1g得られた。構造は、IR, ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, 元素分析により確認した。

(1) IR 1840cm^{-1} ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$)

(68)

O : 18.20% S : 5.91%

H : 0.49%

実施例 12

攪拌機、滴下ロート、及び還流コンデンサーを取り付けた100ml三口フラスコに、イソプロピルアルコール50mlを加え、氷冷したのちに実施例9で得られた $\text{C}_2\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 9.5gを滴下した。滴下終了後、小形エアポンプで空気を100~150ml/minで送り込み、80℃で3時間加熱した。反応終了後、反応液を水洗し、蒸留により

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCOCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ が得られた。構造はIR, ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, 元素分析, MSにより確認した。

(1) IR $2900, 2950, 3000\text{cm}^{-1}$ ($-\text{C}_3\text{H}_7$) 1780cm^{-1} ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COC}_3\text{H}_7$)(2) 元素分析: $\text{C}_{12}\text{F}_{15}\text{O}_5\text{H}_7$

(70)

(2) 元素分析値: $\text{C}_{11}\text{F}_{15}\text{O}_5\text{SNH}_{10}$

計算値 C : 23.87% F : 51.51%

O : 14.46% S : 5.80%

N : 2.53% H : 1.83%

実測値 C : 23.81% F : 51.33%

O : 14.55% S : 5.77%

N : 2.62% H : 1.92%

実施例 11

攪拌機、滴下ロート、及び還流コンデンサーを取り付けた100ml三口フラスコに、硫酸ジメチル30.0g, ついで実施例8で得られた $\text{HOSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 8.5gを入れ3時間反応した結果、 $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ が得られた。

元素分析値: $\text{C}_{16}\text{F}_{15}\text{O}_6\text{SH}_3$

計算値 C : 22.40% F : 53.15%

O : 17.90% S : 5.98%

H : 0.57%

実測値 C : 22.18% F : 53.22%

(69)

計算値 C : 30.14% F : 51.65%

O : 16.73% H : 1.48%

実測値 C : 30.19% F : 51.38%

O : 16.88% H : 1.55%

実施例 13

攪拌機、滴下ロート、及び還流コンデンサーを取り付けた100ml三口フラスコに、メタノール20ml, NaOH 1.5gを入れ、室温にて滴下ロートより実施例5で得られた $\text{CH}_3\text{OCOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 20.0gを攪拌しながら滴下した。滴下終了後、60℃で1時間加熱した。メタノールを減圧下留去したところ、白色の粉体が20.4g得られた。この粉体のIRを測定したところ 1790cm^{-1} 付近の $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ の吸収が消失し、新たに 1680cm^{-1} 付近に $-\text{CO}_2\text{Na}$ に由来する吸収が現われていた。このことから、ほぼ定量的にカルボン酸エステルからカルボン酸ナトリウムへの変換が起きていることがわかった。

(71)

実施例 14

実施例 8 と同様にして、実施例 13 で得ら

れた $\text{NaOCCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ を塩酸により

$\text{HOCCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ に変換した。

I R 1780 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{H}$)
 1840 cm^{-1} ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$)

実施例 15

実施例 9 において

$\text{NaOSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ の代りに、実施例 13 で得られた

$\text{NaOCCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ を用いた他は、実施例 9 と同様にして $\text{ClCOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ を得た。該化合物の構造は、I R, ^{19}F -NMR, 元素分析で確認した。

(72)

実施例 17

攪拌機、滴下ロート、及び還流コンデンサーを取り付けた 100 ml 三ッロフラスコに、無水エーテル 30 ml、実施例 15 で得られた $\text{ClCOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 1.22 g, ジブチルアミン 2.9 g を加え、40℃で 20 分間加熱攪拌した。エーテル留去後、精製して得られた化合物の構造は、I R, ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, 元素分析により $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ であることが確認された。

(イ) I R 1700 cm^{-1} ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}$)
 1840 cm^{-1} ($\text{OCF}-\text{CF}_2$)

(ロ) 元素分析: $\text{C}_{20}\text{F}_{19}\text{O}_4\text{NH}_{18}$

計算値 C: 34.44% F: 51.76%
 O: 9.18% N: 2.01%
 H: 2.61%
 実測値 C: 34.31% F: 51.79%
 O: 9.13% N: 1.98%
 H: 2.79%

(74)

I R 1805 cm^{-1} ($-\text{COC}\angle$)
 1840 cm^{-1} ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$)

実施例 16

攪拌機、滴下ロート、及び還流コンデンサーを取り付けた 100 ml 三ッロフラスコに、乾燥 NaF 7.5 g, 無水スルホラン 20 ml を入れた。反応器を 100℃に加熱しながら実施例 15 で得られた

$\text{ClCOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 2.5

g を 30 分かけて滴下ロートより滴下した。100℃にて 40 時間攪拌を続けたのち、蒸留により生成物を精製した。得られた生成物は I R, ^{19}F -NMR, 元素分析により $\text{FCOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ であった。

I R 1885 cm^{-1} ($-\text{COF}$)
 1840 cm^{-1} ($-\text{OCF}-\text{CF}_2$)

(73)

用途例 1

$\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ を 6.5 重量部, $\text{CF}_2-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2$ 8.0 重量部及び $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2)_2$ を 0.4 重量部を混合し、低温で脱気した後、ポリテトラフルオロエチレン製の多孔膜 (FP-1000 住友電工製) にモノマー混合液を含浸し、ポリテトラフルオロエチレン製のフィルムを剝離材として用いて、巻取重合方式により、30℃, 2 日間重合した。重合後、重合膜を剝離フィルムより取りはずし、NaOH 1.5 重量部, ジメチルスルホキシド 3.5 重量部, 水 5.5 重量部よりなる加水分解液に 80℃, 4 時間浸漬することによって、スルホン酸ナトリウム型のイオン交換膜とした。この陽イオン交換膜を用い 2 室型電解槽 (有効面積: 50 cm², 陽極: 酸化ルテニウム被覆チタン電極, 陰極: 鉄, 膜と陰極の距離: 4 mm, 膜と陽極は密着, 電解温度: 90℃, 電流密度: 30 A/dm²) を使用して、陽極室に 5 N-NaCl 水溶液, 陰

(75)

極室に水を供給し、32%の水酸化ナトリウム水溶液を製造した。その結果、槽電圧3.30V、電流効率92%であった。

用途例 2

$\text{CH}_3\text{OCOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 10重量部、 $\text{CF}_2-\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}-\text{CF}_2$ 5重量部及び $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2)_2$ 0.5重量部を混合したのち、用途例1と同様にして、カルボン酸ナトリウム型の陽イオン交換膜を得た。

この陽イオン交換膜を用い、用途例1と同様に電解評価したところ、槽電圧3.1V、電流効率95%であった。

比較用途例 1

用途例1において

$\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ のかわり

に $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{OCF}-\text{CF}_2)_2$ 5.0重量部

を用いたほかは、用途例1と同様にして陽イオン交換膜を得た。この陽イオン交換膜を用い、用途例1と同様に電解評価した結果、槽

(76)

電圧3.0V、電流効率55%であった。

4. 図面の簡単な説明

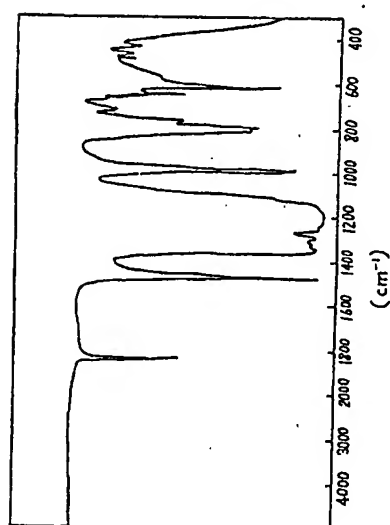
第1図及び第2図は、実施例1で得られた化合物の赤外吸収スペクトル及び ^{19}F -核磁気共鳴スペクトルであり、第3図は、実施例5で得られた化合物の赤外吸収スペクトルであり、第4図及び第5図は、参考例3で得られた化合物の赤外吸収スペクトル及び ^{19}F -核磁気共鳴スペクトルであり、第6図は、参考例9で得られた化合物の赤外吸収スペクトルである。

特許出願人

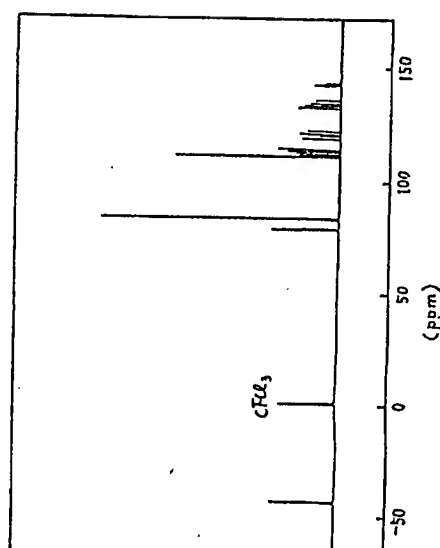
徳山曹達株式会社

(77)

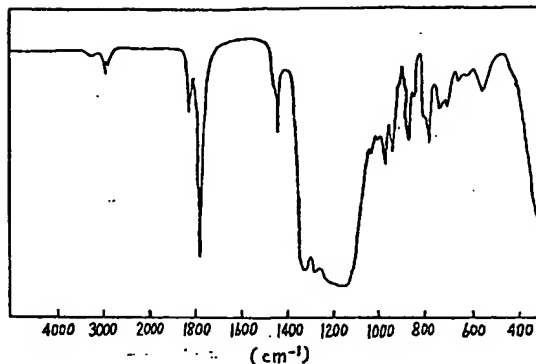
第1図



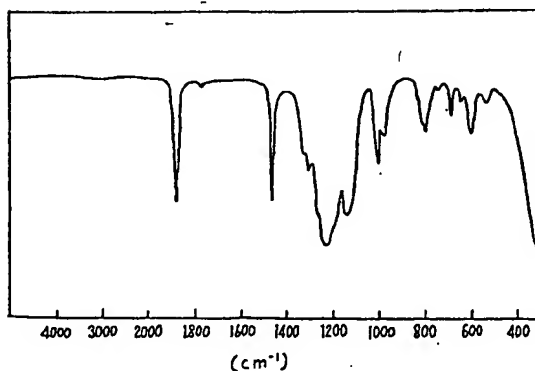
第2図



第 3 図



第 4 図



手 続 補 正 書

昭和62年7月15日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示 62-157611

昭和62年6月26日提出の特許願(3)

2. 発明の名称

フルオロジビニルエーテル化合物及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県徳山市御影町1番1号

名称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 尾 上 康 浩

4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

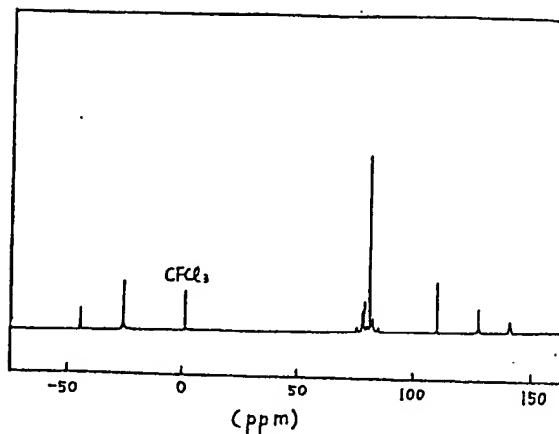
(1) 明細書第1頁

特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

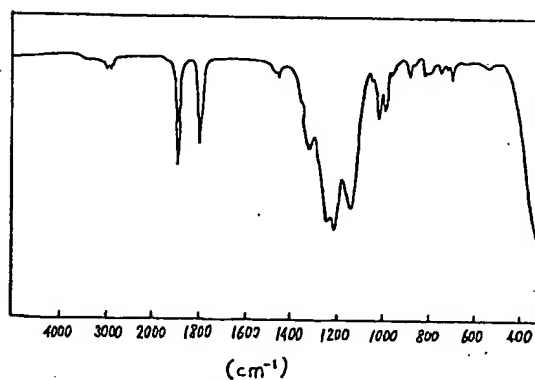
(2) 同第15頁6行目

方式
審査

第 5 図



第 6 図



一般式〔II〕の構造式中、

$$\begin{array}{c} \text{「} \text{—OCF—} \\ \text{CF}_3 \end{array}$$

(3) 同第16頁7行目

一般式〔V〕の構造式中、

$$\begin{array}{c} \text{「} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CF} \\ | \\ \text{CF}_2 \end{array} \text{—} \end{array}$$

(4) 同第17頁1行目

一般式〔VI〕の構造式中、

$$\begin{array}{c} \text{「} \text{CF}_2\text{O—} \\ | \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{CF}_2\text{O—} \end{array}$$

(5) 同第20頁9～10行目

「ヘキサフルオロプロピレン」を「ヘキサフルオロプロピレンオキシド」に補正する。

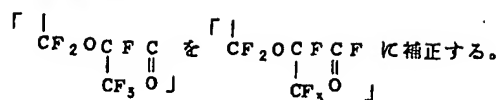
(6) 同第22頁1～2行目

「1分～3時間」を「1分～3日間」に補正する。

(2)

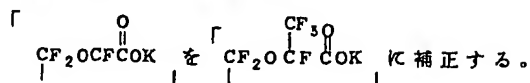
(7) 同第37頁7行目

構造式中



(8) 同第52頁下から1行目

参考例10の構造式中



(9) 同第63頁～第65頁

第1表中の元素分析値の欄を次のとおり補正する。

(3)

6. 添付書類の目録

(1) 補正後の特許請求の範囲の内容を示す別紙 1通

以上

(5)

「

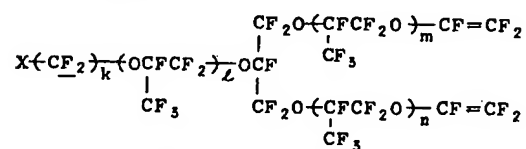
| | 元素分析値(%) | | | |
|----|------------|-------|------|------|
| | 計算値(欄上部の値) | | | |
| | 実測値(欄下部の値) | | | |
| | C | F | H | S |
| 1 | 23.54 | 67.05 | — | — |
| | 23.76 | 67.19 | — | — |
| 2 | 23.09 | 67.44 | — | — |
| | 23.11 | 67.51 | — | — |
| 3 | 22.82 | 67.68 | — | — |
| | 22.96 | 67.41 | — | — |
| 4 | 22.63 | 67.84 | — | — |
| | 22.89 | 67.81 | — | — |
| 5 | 22.68 | 59.80 | — | — |
| | 22.41 | 59.96 | — | — |
| 6 | 21.04 | 62.13 | — | 3.75 |
| | 20.93 | 62.33 | — | 3.61 |
| 7 | 20.88 | 60.56 | — | 4.65 |
| | 20.71 | 60.69 | — | 4.79 |
| 8 | 21.04 | 62.13 | — | 3.75 |
| | 20.96 | 62.01 | — | 3.66 |
| 9 | 27.67 | 57.25 | 0.90 | — |
| | 27.79 | 56.97 | 0.67 | — |
| 10 | 26.32 | 59.85 | 0.69 | — |
| | 26.12 | 60.01 | 0.53 | — |
| 11 | 25.15 | 61.02 | 0.42 | — |
| | 24.98 | 61.21 | 0.49 | — |
| 12 | 26.10 | 58.49 | 0.91 | 5.81 |
| | 26.36 | 58.27 | 0.79 | 5.66 |

(4)

別紙

訂正後の特許請求の範囲

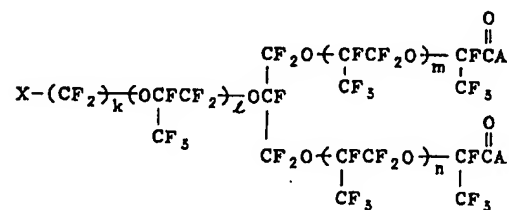
「(1) 一般式



但し、Xは酸基若しくは容易に酸基に変換できる基、又はハロゲン原子であり、kは1以上の整数であり、L、m及びnはそれぞれ独立に0以上の整数である。

で示されるフルオロジビニルエーテル化合物。

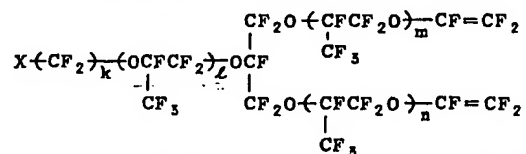
(2) 一般式



(1)

但し、Xは酸基若しくは容易に酸基に変換できる基、又はハロゲン原子であり、kは1以上の整数であり、l、m及びnはそれぞれ独立に0以上の整数であり、Aはフッ素原子又はOA'（但し、A'はアルカリ金属又は炭化水素残基である。）で示される基である。

で示されるフルオロジカルボニル化合物を熱分解することを特徴とする一般式



但し、Xは酸基若しくは容易に酸基に変換できる基、又はハロゲン原子であり、kは1以上の整数であり、l、m及びnはそれぞれ独立に0以上の整数である。

で示されるフルオロジビニルエーテル化合物の製造方法。』

(2)